

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 37324**

(54)

Procédé de préparation du peroxyde d'hydrogène.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 01 B 15/02.

(22)

Date de dépôt ..... 10 décembre 1976, à 15 h 35 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 10 décembre 1975,  
n. 146.312/1975 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 27 du 8-7-1977.

(71)

Déposant : Société dite : TOKUYAMA SODA KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Robert Bloch, Conseil en Brevets d'Invention, 39, avenue de Friedland,  
75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de préparation de peroxyde d'hydrogène directement à partir d'hydrogène et d'oxygène et, plus précisément, en faisant réagir de l'hydrogène et de l'oxygène en présence d'un catalyseur dans un milieu aqueux contenant déjà du peroxyde d'hydrogène dans lequel l'activité du catalyseur est maintenue de façon à obtenir ce peroxyde à une concentration élevée .

On peut citer, à titre d'exemple, parmi les procédés industriels classiques de préparation du peroxyde d'hydrogène un procédé par électrolyse de sulfate d'ammonium en solution acide, un procédé par autooxydation de l'anthraquinone et de certains de ses dérivés et un procédé par oxydation utilisant de l'alcool isopropylique. Par ailleurs, on a proposé divers procédés de préparation par synthèse directe à partir d'hydrogène et d'oxygène.

On connaît un procédé de préparation du peroxyde d'hydrogène par réaction catalytique d'hydrogène et d'oxygène sous une pression voisine de la pression atmosphérique dans un milieu aqueux contenant comme catalyseur un métal du groupe du platine. Dans ce procédé, toutefois, le peroxyde d'hydrogène obtenu réagit ensuite avec l'hydrogène pour former de l'eau et la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le milieu aqueux du mélange réactionnel ne dépasse pas environ 0,1 % en poids (environ 0,05 mole %). Par conséquent, ce procédé ne peut guère être mis en oeuvre industriellement.

Dans une tentative pour remédier à cette difficulté, on a suggéré antérieurement un procédé dans lequel la réaction est effectuée en présence d'un stabilisant pour empêcher la décomposition du peroxyde d'hydrogène préparé à partir de l'hydrogène et de l'oxygène. En ce qui concerne un tel stabilisant, le brevet E.U.A. n° 3 361 533 décrit l'utilisation d'un acide et d'un composé organique contenant de l'oxygène, tel que l'acétone ou un alcool; le brevet E.U.A. n° 3 336 112 décrit l'utilisation d'un sel d'un acide phosphorique condensé, et le brevet canadien n° 791 614 décrit l'utilisation de l'acide borique. Toutefois, les procédés décrits dans ces brevets fournissent du peroxyde d'hydrogène à une concentration si faible qu'elle atteint au plus 3 % en poids environ et, par conséquent, ne sont pas satisfaisants.

Les auteurs de la présente invention ont déjà suggéré un

procédé de préparation directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène qui peut fournir ce peroxyde à des concentrations élevées utilisant un ensemble de conditions particulières de mise en oeuvre de ce procédé en l'absence de stabilisant. En conformité avec ce procédé, la réaction est effectuée en présence d'au maximum 30 mg, calculés en métal, par 100 ml du milieu aqueux, d'un catalyseur constitué par un métal du groupe du platine, en maintenant, respectivement, la pression partielle de l'hydrogène et la pression partielle de l'oxygène dans la phase gazeuse du système en réaction, à, au moins, 0,5 atm. et 1 atm. et en ajustant le rapport de la pression partielle de l'oxygène à celle de l'hydrogène entre 1,5:1 et 20:1. Ce procédé permet d'obtenir du peroxyde d'hydrogène à une concentration aussi élevée que 12,8 %. On peut obtenir de bons résultats quand le métal catalyseur du groupe du platine est ajouté au milieu aqueux après que l'hydrogène a été introduit dans ce milieu aqueux pour ajuster la pression partielle de ce gaz dans la phase gazeuse du mélange réactionnel à au moins 0,03 atm.

Ce procédé permet d'obtenir du peroxyde d'hydrogène très concentré. On a cependant observé que quand du peroxyde d'hydrogène est présent en quantité supérieure à une certaine limite dans le milieu aqueux ou le mélange réactionnel (par exemple dans un procédé continu utilisant un mélange réactionnel) l'activité du catalyseur est réduite et par conséquent la concentration du peroxyde d'hydrogène diminue. Ce phénomène commence à être perceptible quand la proportion de peroxyde d'hydrogène présent dans le mélange réactionnel devient égale ou supérieure à 0,5 % en poids et acquiert de l'importance quand cette proportion atteint ou dépasse 2 % en poids. Si cette proportion dépasse 5 % en poids, cela devient sérieux. De nouvelles recherches concernant ce phénomène ont conduit à la découverte suivante : le peroxyde d'hydrogène présent à l'avance dans le mélange réactionnel présente l'inconvénient de réduire l'activité du catalyseur qui doit être ajouté, mais le peroxyde d'hydrogène formé à la suite de la réaction et qui est présent dans le mélange réactionnel ne diminue pas l'activité du catalyseur. Par exemple, quand on introduit dans un réacteur du type autoclave un milieu aqueux ne contenant pas de peroxyde d'hydrogène, et si l'on introduit de l'hydrogène et de l'oxygène dans ce milieu aqueux, en les faisant réagir de façon discontinue en présence d'un métal cataly-

seur du groupe du platine, il n'y a pas de peroxyde d'hydrogène dans le mélange réactionnel au début de la réaction mais, quand cette réaction progresse, il s'accumule progressivement dans le système en réaction. L'activité du catalyseur n'est que légèrement diminuée par le peroxyde d'hydrogène qui s'est accumulé par la réaction succédant à l'addition du catalyseur, même si la concentration du peroxyde d'hydrogène dépasse 5 % en poids. Par contre, dans un procédé continu au cours duquel le mélange réactionnel est recyclé et une nouvelle quantité de catalyseur est ajoutée au système en réaction, tout en récupérant le peroxyde d'hydrogène obtenu et le catalyseur ayant servi, le peroxyde d'hydrogène déjà présent dans le système en réaction avant l'addition du catalyseur agit sur le catalyseur qui vient d'être introduit pour diminuer son activité. La cause de ce phénomène n'a pas encore été éclaircie mais on est au moins certain qu'il constitue un grave inconvénient en ce qui concerne la préparation du peroxyde d'hydrogène à des concentrations élevées par un procédé continu.

La présente invention est destinée à éliminer la difficulté mentionnée ci-dessus et a pour objet un nouveau procédé de préparation du peroxyde d'hydrogène directement à partir d'hydrogène et d'oxygène et qui peut fournir du peroxyde d'hydrogène à des concentrations élevées en empêchant toute diminution de l'activité catalytique même si une proportion habituellement nuisible de peroxyde d'hydrogène est présente dans la solution aqueuse. Le procédé selon l'invention convient particulièrement pour la production continue de peroxyde d'hydrogène à des concentrations pouvant atteindre 5 à 13 % en poids par synthèse à partir d'hydrogène et d'oxygène.

La présente invention concerne donc un procédé perfectionné de préparation du peroxyde d'hydrogène en faisant réagir de l'hydrogène et de l'oxygène en présence d'un catalyseur dans un milieu aqueux contenant du peroxyde d'hydrogène, caractérisé par le fait qu'on utilise un milieu aqueux qui contient de l'hydrogène en solution et un métal catalyseur du groupe du platine qui a adsorbé de l'hydrogène.

Il est essentiel, dans le cas de la présente invention que, premièrement, quand du peroxyde d'hydrogène est présent dans le milieu aqueux, ce milieu contienne de l'hydrogène dissous et que, deuxièmement, le catalyseur utilisé soit un métal du groupe

du platine qui a adsorbé de l'hydrogène. On ne peut obtenir des résultats satisfaisants si une seule de ces conditions est satisfaite.

On peut dissoudre l'hydrogène dans un milieu aqueux contenant du peroxyde d'hydrogène par tout procédé connu, par exemple, on peut de préférence introduire l'hydrogène dans la phase gazeuse au-dessus du milieu aqueux et agiter ensuite ce milieu aqueux, ou insuffler directement l'hydrogène dans ledit milieu. La proportion d'hydrogène à dissoudre dans le milieu aqueux peut varier entre certaines limites et peut être faible. Si la proportion d'hydrogène dissous est exprimée sous forme de sa pression partielle dans la phase gazeuse en contact avec le milieu aqueux à l'intérieur du réacteur, elle est en général d'au moins 0,001 atm., de préférence d'au moins 0,03 atm.

De préférence, le milieu aqueux dans lequel on dissout l'hydrogène contient, à une concentration d'au moins  $10^{-5}$  N, au moins un composé organique tel qu'un alcool et un acide tel que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, divers acides phosphoriques, un acide phosphorique condensé, l'acide nitrique, l'acide cyanhydrique, l'acide fluorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide borique, les hétéropolyacides (par exemple l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et l'acide phosphomolybdique) et les acides organiques. Ou bien, on peut introduire un sel contenant un anion d'un tel acide à une concentration d'au moins  $10^{-5}$  N. Parmi ces acides et anions, on préfère surtout l'acide chlorhydrique, l'acide cyanhydrique, l'ion chlore et l'ion cyanure. D'autres acides ou anions sont de préférence associés à ceux-ci.

Il est surtout nécessaire que le catalyseur à utiliser ait adsorbé de l'hydrogène. Si ces deux conditions sont satisfaites, on peut bénéficier d'un avantage inattendu, à savoir que l'activité du catalyseur utilisé ne diminue pas même si du peroxyde d'hydrogène est présent dans le milieu aqueux dans lequel on ajoutera le catalyseur. Il est probable que l'hydrogène adsorbé par le catalyseur du groupe du platine et celui dissous dans le milieu aqueux agissent en coopération pour empêcher le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu aqueux, à l'instant de l'addition du catalyseur, d'avoir une influence nuisible sur le catalyseur ajouté. Il existerait un minimum (qui est dénommé, par la suite, "quantité minimale efficace") en ce qui concerne la

quantité d'hydrogène qui doit être adsorbée par le catalyseur pour produire cet effet. Toutefois, étant donné que cette quantité minimale efficace varie en fonction des diverses conditions de la réaction et que la quantité d'hydrogène adsorbée par le catalyseur est très difficile à mesurer exactement, il est difficile de définir avec précision la quantité minimale efficace d'hydrogène adsorbé. Cependant, les spécialistes peuvent facilement savoir si le catalyseur a adsorbé la quantité minimale efficace d'hydrogène, en faisant effectivement réagir l'hydrogène avec l'oxygène et en mesurant la concentration du peroxyde d'hydrogène obtenu. La limite supérieure de la quantité d'hydrogène adsorbée qui est nécessaire pour empêcher une diminution de l'activité du catalyseur n'est pas du tout imposée. Par conséquent, le catalyseur du groupe du platine qui peut être utilisé dans la présente invention a adsorbé de l'hydrogène en quantité comprise entre la quantité minimale efficace et celle correspondant à l'adsorption à saturation. Il est en général préférable qu'au moins 0,1 atome, mieux encore au moins 0,5 atome, d'hydrogène soit adsorbé par atome de métal du groupe du platine présent.

On peut utiliser divers procédés pour provoquer l'adsorption d'hydrogène par le catalyseur. Le catalyseur est préparé en général par réduction d'un ion métallique du métal du groupe du platine. Quand on effectue cette réduction en utilisant de l'hydrogène, ce dernier est en général adsorbé en quantité supérieure à la quantité minimale efficace. Quand un tel catalyseur est conservé dans un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon en évitant tout contact avec l'air, l'état de l'hydrogène adsorbé ne change pas. Par conséquent, le catalyseur ainsi conservé peut être utilisé directement dans le procédé selon la présente invention sans avoir à le traiter spécialement pour adsorber l'hydrogène. Cependant et si on le désire, le catalyseur ainsi conservé peut être traité ultérieurement pour augmenter la quantité d'hydrogène qu'il adsorbe. Au contraire, quand on abandonne à l'air le catalyseur réduit par l'hydrogène, l'hydrogène adsorbé se combine avec l'oxygène de l'air par l'action catalytique du métal pour former de l'eau et par conséquent la quantité d'hydrogène adsorbée devient inférieure à la quantité minimale efficace. Par conséquent, ce catalyseur ne peut pas être utilisé dans le procédé selon l'invention, sauf s'il a été traité pour adsorber de l'hydrogène. Les métaux catalyseurs du groupe du platine obtenus

par des agents réducteurs qui ne produisent pas d'hydrogène, tels que l'hydrazine, le sulfure d'hydrogène, le formaldéhyde, le thiosulfate de sodium et le chlorure stanneux doivent être soumis à un traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène pour pouvoir être utilisés dans le procédé selon la présente invention.

En général, le traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène est effectué en amenant de l'hydrogène ou un mélange gazeux d'hydrogène et d'azote au contact du métal catalyseur. Des pressions d'hydrogène relativement élevées sont à préférer pour cette opération, mais des pressions trop élevées sont désavantageuses du point de vue industriel. Par ailleurs, on ne peut obtenir un résultat suffisant avec une pression trop faible. En général, la pression convenable de l'hydrogène est comprise entre 0,001 et 500 atm., de préférence entre 0,01 et 200 atm. Un gaz inerte tel que l'azote peut être présent lors de ce traitement. La température à laquelle l'adsorption est effectuée n'est pas limitée de façon particulière, mais peut varier entre une très basse température, par exemple  $-150^{\circ}\text{C}$  et une température élevée, par exemple  $200^{\circ}\text{C}$ . Il est toutefois possible d'exécuter ce traitement à la température ambiante ou près de celle-ci.

Le traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène est réalisé après dessiccation et le catalyseur obtenu est en général sous forme de poudre. Si l'on ajoute un tel catalyseur, constitué par un métal pulvérulent du groupe du platine, directement au système en réaction, il faut un dispositif compliqué pour cette addition, en particulier si la réaction est exécutée sous une pression élevée. En général, il est par conséquent possible de mettre le catalyseur en suspension dans un milieu aqueux et de faire arriver cette suspension à l'aide d'une pompe ou d'un autre moyen approprié. Du point de vue pratique, il est préférable que le traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène soit effectué dans un milieu aqueux et que ce milieu aqueux soit introduit directement dans le système en réaction. Ce milieu aqueux peut être constitué uniquement par de l'eau, mais il est préférable que ce soit une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique. Il est préférable qu'il n'y ait pas d'oxygène dissous dans le milieu aqueux dans lequel on exécute le traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène et il est préférable, dans ce but, d'insuffler un gaz inerte tel que

l'azote ou l'argon dans le milieu aqueux pour en chasser l'oxygène. L'eau est de préférence désionisée. Selon un mode de mise en oeuvre préféré, on insuffle un gaz inerte dans de l'eau désionisée contenant les acides mentionnés ci-dessus pour en chasser l'oxygène dissous, après quoi on introduit le catalyseur dans cette eau et on agite le mélange en y faisant passer un gaz contenant de l'hydrogène sous une pression partielle de cet hydrogène comprise entre 0,001 et 500 atm., de préférence entre 0,01 et 200 atm.; ou bien on dissout tout d'abord un gaz contenant de l'hydrogène dans de l'eau désionisée et on introduit ensuite le métal catalyseur dans cette eau, puis on agite le mélange, après quoi on introduit directement la suspension dans le système en réaction.

Lorsque l'adsorption d'hydrogène est effectuée à l'occasion du recyclage d'un milieu aqueux dans un procédé continu dans lequel on retire le mélange réactionnel du système en réaction, on en sépare le catalyseur usé, on distille le résidu pour recueillir le peroxyde d'hydrogène formé et ensuite on recycle le milieu aqueux qui contient une petite quantité de peroxyde d'hydrogène dans le système en réaction, une procédure appropriée consiste à introduire à l'avance de l'hydrogène dans le milieu aqueux, puis à introduire le métal catalyseur du groupe du platine, sous forme pulvérulente ou non, ayant adsorbé de l'hydrogène, et enfin à introduire en agitant ce mélange dans le système en réaction.

Les procédés pour provoquer l'adsorption d'hydrogène par le métal-catalyseur ne sont pas limités à ceux indiqués : on peut utiliser, si on le désire, tout procédé qui peut provoquer une adsorption importante d'hydrogène par ce catalyseur. Le mode de mise en oeuvre de l'invention consistant à réaliser l'adsorption d'hydrogène dans des milieux aqueux présente l'avantage d'éviter toute détérioration du catalyseur étant donné que la chaleur dégagée par cette adsorption est adsorbée par le milieu aqueux. Le procédé courant consiste à ajouter le catalyseur adsorbant  $E_2$  à un milieu aqueux dans lequel se trouve de l'hydrogène dissous. Dans ce procédé continu, toutefois, on peut ajouter le milieu aqueux contenant de l'hydrogène en solution au catalyseur adsorbant l'hydrogène.

Le catalyseur utilisé dans la présente invention peut être constitué par des métaux du groupe du platine, tels que le



ruthénium, le palladium ou le platine, des alliages de ces métaux et des alliages ou des mélanges de métaux du groupe du platine et d'autres métaux qui sont tous connus des spécialistes. Le palladium est de beaucoup préféré parmi les métaux du groupe du platine et l'or est particulièrement préféré en tant qu'autre métal. Le catalyseur peut être utilisé sous forme colloïdale mais on s'en sert en général lorsqu'il est fixé sur un support. On peut citer comme exemples de supports utilisables le gel de silice, l'acide silicique hydraté, le gel d'alumine, les mélanges de silice et d'alumine, le bioxyde de titane, le bioxyde de zirconium, le carbone, le carbure de silicium, la terre d'infusoirs, l'argile et les zéolites. Le support est utilisé de préférence sous la forme d'une poudre finement divisée. L'acide silicique hydraté est le plus commode à utiliser puisque c'est une poudre fine et qu'il ne provoque aucune décomposition du peroxyde d'hydrogène. On peut utiliser le gel de silice après l'avoir pulvérisé. Le support est traité de préférence par un acide tel que l'acide chlorhydrique et lavé à l'eau pour enlever le fer qu'il contient.

Un procédé préféré pour placer le métal catalyseur sur le support consiste à dissoudre un sel de ce métal dans, par exemple, de l'acide chlorhydrique, à ajouter le support, à évaporer le mélange à siccité entre 30 et 200°C, à sécher ensuite le résidu entre 30 et 500°C, de préférence entre 50 et 400°C dans un courant d'un gaz inerte tel que l'azote et, de préférence, à pulvériser à nouveau le produit séché. Après cela, on réduit le produit entre 50 et 500°C en faisant passer de l'hydrogène gazeux. Après réduction, le catalyseur est conservé dans l'air, ou dans un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon pour éviter tout contact avec l'air.

On peut aussi, lors de la mise en place du métal sur le support, utiliser un procédé par échange d'ions ou par adsorption.

Le traitement de réduction peut être exécuté en utilisant d'autres réducteurs tels que l'hydrazine, le sulfure d'hydrogène, le formaldéhyde, le thiosulfate de sodium et le chlorure stanneux. Toutefois, c'est l'hydrogène qu'on préfère entre tous.

On peut en général obtenir des résultats satisfaisants si la quantité de métal catalyseur qui a adsorbé de l'hydrogène ne dépasse pas, calculée en tant que métal, 30 mg pour 100 ml de la solution aqueuse.

La pression partielle de l'hydrogène dans la phase gazeuse du système en réaction est en général d'au moins 0,5 atm. et la pression partielle de l'oxygène est d'au moins 1 atm. Le rapport de la pression partielle de l'oxygène à celle de l'hydrogène est de préférence d'au moins 1,2, mieux encore compris entre 1,5 et 20.

Plus la température de la réaction est basse, meilleurs sont les résultats et, par conséquent, la température de la réaction ne dépasse pas 70°C, et de préférence ne dépasse pas 15°C.

On peut préparer le peroxyde d'hydrogène à des concentrations élevées en choisissant correctement la quantité de catalyseur, les pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène, le rapport de la pression partielle de l'oxygène à celle de l'hydrogène et la température de la réaction.

Par ailleurs, on utilise de préférence un mode de mise en oeuvre dans lequel on introduit un gaz inerte tel que l'azote dans la phase gazeuse du système en réaction pour éviter d'atteindre la limite d'explosibilité.

Quand le procédé selon la présente invention est exécuté de façon continue, on peut introduire, ensemble ou séparément, un milieu aqueux dans lequel le catalyseur est en suspension et une solution aqueuse contenant un acide tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide phosphorique.

Par contre, quand le procédé selon l'invention est exécuté de façon discontinue, il est possible d'utiliser un milieu aqueux contenant au moins 0,5 % en poids de peroxyde d'hydrogène. Le catalyseur peut être ajouté pendant la réaction.

L'hydrogène utilisé dans le procédé selon la présente invention contient par exemple des molécules de  $H_2$ ,  $D_2$ , HD et de tritium et doit de préférence être pur. Toutefois, l'inclusion de petites quantités d'oxygène et d'azote est permise. L'oxygène utilisé est obtenu par compression de l'air ou par concentration de l'oxygène de l'air par liquéfaction et distillation fractionnée ou encore par adsorption et séparation, opérations suivies d'une compression.

Etant donné que la réaction selon l'invention est en général exécutée à basse température, la tendance à la corrosion du réacteur est relativement faible. Par conséquent, on peut utiliser pour la construction du réacteur des matériaux très divers

résistant aux acides. On peut citer comme exemples de ces matériaux les aciers inoxydables, en particulier les aciers inoxydables austénitiques, d'autres métaux tels que le tantale, le niobium, le titane et le zirconium, les matières céramiques, les porcelaines, le verre, les résines contenant du fluor, telles que le polytétrafluoroéthylène et le polytrifluoroéthylène, le polyéthylène, le polypropylène, les "Nylons" et le polyté-  
réphtalate d'éthylène. Ces matériaux peuvent être recouverts en service d'un revêtement, ou bien on peut placer un récipient  
réalisé en une matière résistant aux acides dans un récipient à pression fabriqué en une matière ne résistant pas aux acides. On peut se contenter d'un seul réacteur ou monter en série deux ou plusieurs réacteurs pour obtenir du peroxyde d'hydrogène à des concentrations progressivement croissantes. Dans ce dernier cas, il est préférable que le catalyseur soit introduit dans un premier réacteur et envoyé successivement à travers le second réacteur - et éventuellement les autres réacteurs en aval - sans séparation, et récupéré dans le dernier réacteur. On peut aussi utiliser un autre procédé. On peut évacuer la chaleur de la réaction en incorporant un échangeur de chaleur à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène formée au cours de la réaction peut être utilisée telle quelle comme agent oxydant, ou peut être concentrée et purifiée par distillation après séparation du catalyseur. En variante, on peut éliminer l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique et d'autres impuretés en utilisant des résines échangeuses d'ions, comme cela est exposé dans les brevets japonais 3816/53, 4221/56, 16677/60 et 3002/64. En particulier, quand la réaction est exécutée en utilisant seulement de l'eau sans y incorporer une matière organique, on ne peut obtenir de l'eau contenant du peroxyde d'hydrogène pur à des concentrations élevées que par traitement par une résine échangeuse d'anions. Par conséquent, la simple évaporation de l'eau permet d'obtenir des produits utilisables industriellement.

Les exemples et les exemples comparatifs ci-après sont destinés à faciliter la compréhension de l'invention. Les catalyseurs utilisés dans ces exemples ont été préparés par le procédé décrit ci-après. Les procédés de mesure de la concentration du peroxyde d'hydrogène et de la quantité d'hydrogène adsorbée par le catalyseur sont aussi décrits ci-après.

### Procédé de préparation du catalyseur

Le catalyseur utilisé est préparé en plaçant 5 % en poids de palladium métallique sur un support d'acide silicique hydraté. Il est préparé de la manière suivante :

5        On lave une poudre fine d'acide silicique hydraté ("Tokusil Gu", marque commerciale d'un produit de la firme japonaise Tokuyama Soda K.K.) avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis avec de l'eau et on la sèche. On ajoute cet acide silicique hydraté dans une solution obtenue en dissolvant une quantité  
10        prédéterminée de chlorure de palladium -(II) ( $\text{PdCl}_2$ , un produit de la firme japonaise Wako Jyunyaku K.K.) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en quantité telle que la proportion de chlorure de palladium représente 5 % du poids de l'acide silicique hydraté. On mélange ces solutions l'une à l'autre,  
15        et on évapore le mélange à siccité au bain-marie. On fait sécher le résidu dans un courant d'azote à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 h, puis on le pulvérise. On réduit le produit pulvérisé à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 h dans un courant d'hydrogène à  $200^\circ\text{C}$  sous 1 atm.; et on le refroidit ensuite à la température ambiante.

20        Le catalyseur ainsi préparé est, soit conservé dans un gaz inerte tout de suite après son refroidissement, et retiré de cette atmosphère de gaz inerte juste avant son utilisation, soit conservé à l'air après refroidissement et soumis à un traitement d'adsorption d'hydrogène juste avant usage.

25        Les quantités de catalyseur indiquées dans les exemples ci-après représentent le poids total du support et du palladium métallique.

### Procédé de mesure de la concentration du peroxyde d'hydrogène.

30        Cette concentration est mesurée par titrage en utilisant une solution décimormale (0,1 N) de permanganate de potassium en opérant de manière connue.

### Procédé de mesure de la quantité d'hydrogène adsorbée par le catalyseur.

35        La quantité d'hydrogène adsorbée par le catalyseur conservé à l'air ou dans un gaz inerte après une opération de réduction est déterminée par mise en contact du catalyseur, avec de l'air à  $250^\circ\text{C}$  et sous 1 atm. pour faire réagir l'hydrogène adsorbé par le catalyseur avec l'oxygène de l'air et former ainsi de l'eau, en mesurant la quantité d'oxygène consommée au cours  
40        de cette réaction et en calculant à partir de cette dernière

la quantité d'hydrogène qui a réagi avec cet oxygène.

La quantité d'hydrogène adsorbée par le traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène est déterminée par la différence entre la quantité d'hydrogène introduite pour le traitement  
5 d'adsorption et la quantité d'hydrogène recueillie après ce dernier traitement.

EXEMPLE 1

Une réaction est effectuée de manière continue en utilisant un réacteur cylindrique d'un diamètre de 10 cm et d'une  
10 hauteur de 32 cm avec une zone occupée par le liquide ayant un volume de 2 litres et une zone occupée par les gaz de volume 0,5 litre. Ce réacteur est équipé d'un agitateur destiné à agiter la zone des gaz et la zone du liquide. Tout d'abord, on introduit dans la zone du liquide 2 litres d'eau désionisée contenant 5 % en poids de peroxyde d'hydrogène, cette eau contenant aussi de l'acide chlorhydrique à la concentration 0,035 N et de l'acide phosphorique à la concentration 0,03 N et on introduit dans la zone des gaz un mélange (gazeux) constitué par de l'hydrogène sous la pression partielle de 5 atm. et de l'azote sous la pression partielle de 150 atm. Ensuite on introduit  
20 continûment dans la zone des gaz du réacteur de l'hydrogène gazeux, ainsi qu'un mélange gazeux d'hydrogène, d'oxygène et d'azote de façon que les pressions partielles de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote dans les gaz recueillis à la sortie, ou d'échappement, soient maintenues respectivement à 5 atm., 49  
25 atm. et 113 atm. On fait passer dans la zone du liquide du réacteur un milieu aqueux contenant en suspension le catalyseur préparé à part, à raison de 200 ml/h. Les zones des gaz et du liquide du réacteur sont agitées constamment pendant le passage des gaz et de la suspension de catalyseur.  
30

Par ailleurs la solution réactionnelle et les gaz d'échappement sortent sans arrêt du réacteur. Le catalyseur est recueilli en même temps que les produits formés, sans le séparer, à la sortie du réacteur.

35 On prépare la suspension de catalyseur de la manière suivante : On ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique à de l'eau désionisée jusqu'à des concentrations respectives 0,035 N et 0,03 N. La concentration de l'oxygène dissous dans la solution aqueuse est abaissée à zéro par insufflation d'azote et on ajoute à cette solution le catalyseur au palladium  
40

conservé dans l'air, à raison de 1,6 g par litre d'eau désionisée. Ensuite, pour provoquer l'adsorption d'hydrogène, on fait passer continûment un mélange d'hydrogène sous une pression partielle de 20 atm. et d'azote sous une pression partielle de 200 atm. à la température ambiante à travers la suspension en agitant<sup>1 h</sup>. On introduit la suspension ainsi préparée dans le réacteur. La quantité d'hydrogène adsorbée sur le catalyseur conservé dans l'air est de 0,03 atome par atome de palladium et celle adsorbée sur le catalyseur soumis au traitement d'adsorption d'hydrogène est de 0,83 atome par atome de palladium.

Quand la réaction s'est poursuivie pendant 200 h à 5°C, un régime stationnaire parfait est atteint. La concentration en peroxyde d'hydrogène des produits formés est de 11 % en poids.

Si l'on recommence l'expérience ci-dessus, mais avec de l'eau désionisée ayant un pH de 6,1, à la place de la solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique, la concentration du peroxyde d'hydrogène dans les produits formés est de 7,2 % en poids.

#### EXEMPLE 2

On recommence l'expérience de l'exemple 1 dans laquelle on utilise une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique en tant que milieu aqueux, mais la pression partielle de l'hydrogène lors de la préparation de la suspension de catalyseur varie de la manière indiquée sur le tableau 1 ci-après. Les résultats sont indiqués sur ce tableau 1.

TABLEAU 1

Essai N°	Pression partielle d'hydrogène (atm.)	Concentration du peroxyde d'hydrogène dans l'effluent (% en poids)	Quantité d'hydrogène adsorbée atomes de H/ atomes de Pd
1	5	10,6	0,80
2	1	9,8	0,75
3	0,1	7,6	0,54

#### EXEMPLE 3

On recommence l'expérience de l'exemple 1, dans laquelle on utilise comme milieu aqueux une solution aqueuse contenant

de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique, mais on supprime lors de la préparation de la suspension de catalyseur l'insufflation d'azote destinée à réduire à zéro la concentration de l'oxygène dans le milieu aqueux. Par conséquent, dans le présent exemple, à la suite de sa mise en contact avec de l'air sous 1 atmosphère, environ 7 parties pour un million d'oxygène dissous sont présentes dans le milieu aqueux lors de la préparation de la suspension de catalyseur. La concentration du peroxyde d'hydrogène dans les produits formés est de 10,8 % en poids.

#### Exemple comparatif 1

On recommence l'expérience de l'exemple 1 dans laquelle on utilise comme milieu aqueux une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique, mais le traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène lors de la préparation de la suspension de catalyseur (c'est-à-dire le passage d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène sous une pression partielle de 20 atm. et de l'azote sous une pression partielle de 200 atm.) est supprimé. La concentration de peroxyde d'hydrogène dans les produits formés est de 2,3 % en poids.

#### Exemple comparatif 2

On opère comme dans l'exemple 3 mais le traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène lors de la préparation de la suspension de catalyseur est supprimé. La concentration du peroxyde d'hydrogène dans les produits formés est de 2,1 % en poids.

#### EXEMPLE 4

Cet exemple décrit une expérience dans laquelle on utilise un catalyseur conservé dans l'azote gazeux après réduction par l'hydrogène (mais qui n'a pas été soumis à un traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène dans le milieu aqueux). La quantité d'hydrogène adsorbée par ce catalyseur est de 0,72 atome par atome de palladium.

On recommence l'expérience de l'exemple 1 dans laquelle le milieu aqueux utilisé est une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique, mais on utilise le catalyseur sus-mentionné conservé dans l'azote à la place du catalyseur au palladium conservé dans l'air et on supprime le traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène lors de la préparation de la suspension de catalyseur (à savoir le pas-

sage d'un mélange gazeux d'hydrogène sous une pression partielle de 20 atm. et d'azote sous une pression partielle de 200 atm.). La concentration du peroxyde d'hydrogène dans l'effluent est de 8,5 % en poids.

5 EXEMPLE 5

..... On opère comme dans l'exemple 4, mais l'insufflation d'azote pour réduire à zéro la concentration en oxygène du milieu aqueux est supprimée comme dans l'exemple 3. La concentration du peroxyde d'hydrogène dans les produits formés est de 5,8 % en poids.

10 EXEMPLE 6

..... Cet exemple décrit une expérience dans laquelle on utilise le catalyseur au palladium conservé dans de l'azote gazeux après réduction par de l'hydrogène et on soumet le catalyseur à un traitement provoquant l'adsorption d'hydrogène dans un milieu aqueux.

..... On recommence l'expérience décrite dans l'exemple 1 dans laquelle on utilise une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique; mais on utilise le catalyseur conservé dans l'hydrogène à la place du catalyseur au palladium conservé dans l'air. La concentration du peroxyde d'hydrogène dans les produits formés est de 11,3 % en poids.

..... L'exemple 7 et les exemples comparatifs 3 et 5 ci-après montrent que quand une proportion importante de peroxyde d'hydrogène est contenue au départ dans un milieu aqueux introduit dans le réacteur dans un procédé discontinu, le procédé selon la présente invention peut fournir du peroxyde d'hydrogène à une concentration élevée sans diminution de l'activité du catalyseur.

25 EXEMPLE 7

..... On introduit tout d'abord, dans un réacteur de 1,5 litre du type autoclave équipé d'un agitateur, 0,7 litre d'une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration 0,035 N, de l'acide phosphorique à la concentration 0,03 N et 7,1 % en poids de peroxyde d'hydrogène, et ensuite, en agitant, de l'hydrogène sous une pression de 1 atm. On introduit dans le réacteur 300 ml d'une solution de catalyseur préparée à part, en agitant. Ensuite, on introduit continûment dans la zone des gaz du réacteur un mélange d'hydrogène, d'oxygène et d'azote de façon que les pressions partielles de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote dans les gaz sortant du réacteur soient maintenues



respectivement à 5 atm., 49 atm. et 113 atm. La réaction est exécutée à 5°C pendant 5 h. en agitant continuellement, de façon à obtenir une solution de peroxyde d'hydrogène, dont la concentration est de 9,1 % en poids.

5 On prépare la suspension de catalyseur par le procédé ci-après :

On introduit 0,8 g de catalyseur au palladium conservé dans de l'air dans 300 ml d'eau désionisée contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration 0,035 N et de l'acide phosphorique à la concentration 0,03 N, dans laquelle la concentration de l'oxygène dissous a été réduite à zéro par insufflation d'azote. On fait passer continûment un mélange gazeux d'hydrogène et d'azote sous des pressions partielles respectives de 1 atm. et de 200 atm. à travers la solution pendant 1 heure, en agitant ladite solution.

#### Exemple comparatif 3

On opère comme dans l'exemple 7, mais la solution aqueuse introduite au départ dans le réacteur du type autoclave est constituée par 1 litre d'eau désionisée contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration 0,035 N, de l'acide phosphorique à la concentration 0,03 N et 5,0 % en poids de peroxyde d'hydrogène et on utilise 0,8 g d'un catalyseur solide fixé sur un support et qui a été conservé dans l'air à la place de la suspension de catalyseur. La réaction est effectuée pendant 5 h à 5°C en agitant continûment. La concentration du peroxyde d'hydrogène est de 3,3 % en poids.

#### Exemple comparatif 4

On opère comme dans l'exemple comparatif 3, mais on supprime l'introduction d'hydrogène sous 1 atm. avant l'introduction du catalyseur solide dans le réacteur. Si l'on agite la solution à 5°C pendant 5 heures, la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la solution réactionnelle est de 0,94 % en poids.

#### Exemple comparatif 5

On opère comme dans l'exemple 7, mais la solution aqueuse introduite au départ dans le réacteur du type autoclave est constituée par 0,7 litre d'eau désionisée contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration 0,05 N, de l'acide phosphorique à la concentration 0,043 N et 7,1 % en poids de peroxyde

d'hydrogène et on supprime l'introduction d'hydrogène sous une pression de 1 atm. avant l'introduction de la suspension de catalyseur dans le réacteur. Si l'on agite cette solution pendant 5 h à 5°C, la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la solution réactionnelle est de 0,98 % en poids.

## R E V E N D I C A T I O N S

=====

1.- Procédé de préparation du peroxyde d'hydrogène par réaction d'hydrogène et d'oxygène en présence d'un catalyseur dans un milieu aqueux contenant du peroxyde d'hydrogène, caractérisé par le fait que l'on utilise un milieu aqueux qui contient de l'hydrogène en solution et un métal catalyseur du groupe du platine qui a adsorbé de l'hydrogène.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'introduction d'hydrogène dans ce milieu aqueux est effectuée de telle façon que la pression partielle de l'hydrogène dans une phase gazeuse en contact avec le milieu aqueux est d'au moins 0,001 atm.

3.- Procédé selon la revendication 2, dans lequel la pression partielle de l'hydrogène est d'au moins 0,03 atm.

4.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal catalyseur du groupe du platine contient de l'hydrogène adsorbé dans une proportion comprise entre la quantité minimale efficace et celle correspondant à l'adsorption à saturation.

5.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal catalyseur du groupe du platine contient au moins 0,1 atome d'hydrogène adsorbé par atome dudit métal.

6.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel un métal catalyseur du groupe du platine préparé par réduction par de l'hydrogène est conservé dans un gaz inerte en évitant tout contact avec l'air et c'est le catalyseur ainsi conservé qui est utilisé.

7.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise un métal catalyseur du groupe du platine ayant adsorbé de l'hydrogène par mise en contact avec un gaz qui en contient.

